

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
9 septembre 2005 (09.09.2005)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2005/082530 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ : **B01J 29/80**

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2005/000081

(22) Date de dépôt international :
13 janvier 2005 (13.01.2005)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0400841 29 janvier 2004 (29.01.2004) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : **INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE** [FR/FR]; 1 & 4, avenue de Bois Préau, F-92852 Rueil Malmaison Cedex (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **BOUIZI, Younès** [FR/FR]; 68, avenue Robert Schuman, F-68100 Mulhouse (FR). **VALTCHEV, Valentin** [BG/FR]; 13, rue des Juifs, F-68200 Mulhouse (FR). **ROULEAU, Loïc** [FR/FR]; 79, chemin des Pierronnières, Bât. F, F-69390 Charly (FR). **BATS, Nicolas** [FR/FR]; Le Panoramic, F-69590 Pomeys (FR). **SIMON, Laurent** [FR/FR]; Résidence Floriane- Part Dieu, 9, rue St Sidoine, F-69003 Lyon (FR).

(74) Mandataire : **ELMALEH, Alfred**; Institut Français du Pétrole, 1 & 4, avenue de Bois Préau, F-92852 Rueil-Malmaison Cedex (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: CATALYST IN THE FORM OF GRAINS COMPRISING AN ACIDIC POROUS CORE SURROUNDED BY A UNIFORM OUTER LAYER

(54) Titre : CATALYSEUR SOUS FORME DE GRAINS COMPORTANT UN COEUR POREUX ACIDE ENTOURE D'UNE COUCHE EXTERNE UNIFORME

(57) Abstract: The invention relates to a catalyst in the form of grains, wherein each grain consists of a core which is covered by at least one outer layer. The core is made of an acidic porous solid and has a size ranging from 0.1 microns to 0.4 millimetres. The outer covering thereof has a uniform thickness with a uniformity criterion C which is less than 0.30, wherein said uniformity criterion C is defined as being equal to an average, for a number N of samples of grains of catalyst, of the ratio of the difference between the maximum thickness, $E_{i_{max}}$, of the outer layer and the minimum thickness, $E_{i_{min}}$, of said layer with regard to the average for said two thicknesses $E_{i_{max}}$ and $E_{i_{min}}$.

(57) Abrégé : L'invention porte sur un catalyseur se présentant sous la forme de grains, chaque grain étant constitué d'un coeur recouvert d'au moins une couche externe, le coeur étant constitué d'un solide poreux acide et présentant une taille comprise entre 0,1 micron et 0,4 millimètre, dans lequel la couche externe présente une épaisseur uniforme avec un critère d'uniformité, C, qui est inférieur à 0,30, ledit critère d'uniformité C étant défini comme étant égal à une moyenne, sur un nombre N d'échantillons de grains de catalyseur, du rapport de la différence entre l'épaisseur maximale, $E_{i_{max}}$, de la couche externe et l'épaisseur minimale, $E_{i_{min}}$, de cette même couche sur la moyenne de ces deux épaisseurs $E_{i_{max}}$ et $E_{i_{min}}$.

WO 2005/082530 A1

**CATALYSEUR SOUS FORME DE GRAINS COMPORTANT UN CŒUR POREUX ACIDE ENTOURE
D'UNE COUCHE EXTERNE UNIFORME**

Domaine technique :

La présente invention se rapporte au domaine des catalyseurs se présentant sous la forme de grains comportant chacun un cœur, à base de solide poreux acide, entouré d'au moins une couche externe uniforme.

Art antérieur :

La demande de brevet internationale WO 97/33684 décrit une méthode de préparation d'un film à base de zéolithe sur la surface de différents substrats.

La demande de brevet internationale WO 99/28031 décrit un catalyseur comprenant des cristaux d'une première zéolithe et une couche discontinue de cristaux d'une deuxième zéolithe.

Les catalyseurs de l'art antérieur présentent un certain nombre d'inconvénients. En particulier, la non-uniformité de la couche externe ne permet pas d'obtenir une sélectivité diffusionnelle optimale.

Par non-uniformité de la couche externe, on entend une discontinuité ou variation de l'épaisseur de ladite couche autour du cœur. On entend par sélectivité diffusionnelle, le passage préférentiel de certains réactifs ou produits par rapport à d'autres. Elle est d'autant plus satisfaisante que le passage est plus rapide et que la séparation des espèces est plus efficace. La séparation est d'autant plus efficace que le recouvrement de la couche est total et le passage est d'autant plus rapide que l'épaisseur de la couche est fine et donc uniforme.

De surcroît, les procédés existants ne sont généralement pas adaptés pour recouvrir d'une couche uniforme un cœur à base de solides poreux dont la taille est inférieure ou égale à 0,4 millimètres. Les procédés de préparation de l'art antérieur sont mis en œuvre sur des substrats poreux de taille relativement importante, de l'ordre du millimètre, de faible courbure, facilitant le recouvrement homogène par de fines couches de nano-cristaux.

Résumé de l'invention :

Il a été trouvé un catalyseur se présentant sous la forme de grains comportant chacun un cœur, à base de solide poreux acide, entouré d'au moins une couche externe uniforme ainsi qu'un procédé permettant la fabrication de grains dudit catalyseur, chaque grain étant formé d'un cœur de petite taille, c'est-à-dire de taille inférieure ou égale à 0,4 millimètre, et permettant de recouvrir ledit cœur d'au moins une couche externe présentant une épaisseur uniforme.

L'uniformité de l'épaisseur de la couche externe peut être évaluée à l'aide d'un critère, dit critère d'uniformité C, qui est défini comme étant égal à une moyenne, sur un nombre N d'échantillons de grains de catalyseur, du rapport de la différence entre l'épaisseur maximale, $E_{i_{\max}}$, de la couche externe et l'épaisseur minimale, $E_{i_{\min}}$, de cette même couche sur la moyenne de ces deux épaisseurs $E_{i_{\max}}$ et $E_{i_{\min}}$.

L'évaluation de ce critère d'uniformité peut se faire par tout moyen connu de l'homme du métier, tel que, par exemple, à partir d'une photographie ou d'une analyse d'images issue de caractérisation par microscopie électronique.

Le procédé de préparation du catalyseur selon l'invention comprend :

- a) une étape de préparation de cristaux ou d'agglomérats de cristaux pour former le cœur de chacun des grains, le cœur étant constitué d'un solide poreux,
- b) une étape de modification du cœur de chaque grain pour conférer au moins une acidité partielle audit cœur,
- c) une étape d'adhésion de germes répartis uniformément sur la surface du cœur de chaque grain, lesdits germes étant constitués de nano-cristaux à base du matériau utilisé pour la couche externe, et
- d) une étape de croissance desdits germes sur le cœur de chaque grain.

Description détaillée de l'invention :

Un objet de la présente invention porte sur un catalyseur se présentant sous la forme de grains, chaque grain étant formé d'un cœur recouvert d'au moins une couche externe, le cœur étant constitué d'un solide poreux acide et présentant une taille comprise entre 0,1 micron et 0,4 millimètre, dans lequel la couche externe présente une épaisseur uniforme avec un critère d'uniformité, C, qui est inférieur à 0,30, ledit critère d'uniformité C étant défini comme étant égal à une moyenne, sur un nombre N d'échantillons de grains de catalyseur, du rapport de la différence entre l'épaisseur maximale, Ei_{\max} , de la couche externe et l'épaisseur minimale, Ei_{\min} , de cette même couche sur la moyenne de ces deux épaisseurs Ei_{\max} et Ei_{\min} .

La moyenne à la base du critère d'uniformité C est généralement réalisée à partir d'un nombre significatif d'échantillons de grains de catalyseur. Le nombre N d'échantillons de grains de catalyseur est, de préférence, supérieur ou égal à 100.

Le catalyseur selon l'invention présente une couche externe, dont le critère d'uniformité peut, par exemple, s'exprimer par l'expression suivante :

$$C = \frac{2}{N} * \sum_{i=1}^N \frac{Ei_{\max} - Ei_{\min}}{Ei_{\max} + Ei_{\min}}$$

dans laquelle :

Ei_{\min} représente l'épaisseur minimale de la couche externe autour d'un grain i, et Ei_{\max} représente l'épaisseur maximale de cette même couche externe et N correspond au nombre d'échantillons de grains utilisés pour réaliser cette caractérisation statistique de l'uniformité.

L'évaluation du critère d'uniformité peut se faire par tout moyen connu de l'homme du métier, tel que, par exemple, à partir d'une photographie ou d'une analyse d'images issue de caractérisation par microscopie électronique.

Dans le cas où le critère d'uniformité est mesuré par microscopie électronique à balayage, les grains de catalyseurs sont dispersés dans une résine synthétique de type Epon ou Araldite. Après polymérisation de la résine, les blocs contenant les grains de catalyseurs ont été démoulés et forment un cylindre d'environ 5mm de

diamètre. Ils ont été coupés à l'aide d'un ultramicrotome (LKB 8800 ultrotome III) en utilisant tout d'abord un couteau de verre. La résine est taillée à son extrémité de manière à obtenir une petite surface ($<0,5 \text{ mm}^2$) en forme de trapèze. Après détection d'une zone d'intérêt, des coupes ultrafines d'environ 80 nm ont été réalisées à l'aide d'un couteau de diamant. Les coupes ont ensuite été déposées sur un support pour l'observation au microscope électronique à balayage. Afin d'observer les coupes, il est nécessaire de métalliser les coupes à l'or par évaporation sous vide (atmosphère d'argon). L'équipement employé est un microscope PHILIPS XL-30, de grossissement 10 à 50000 fois.

En utilisant le critère C présenté dans le paragraphe précédent, le catalyseur selon l'invention présente une couche externe uniforme avec un critère d'uniformité inférieur à 0,3, de préférence inférieur à 0,2, de manière plus préférée inférieur à 0,1.

De préférence, au moins 95 %, de préférence au moins 97 %, de manière plus préférée au moins 99 %, voire 100%, de la surface du cœur des grains du catalyseur selon l'invention est recouvert par au moins une couche externe. Ce recouvrement confère à chaque grain une sélectivité diffusionnelle améliorée.

Selon l'invention, la composition chimique du cœur peut être la même ou différente de celle de la couche externe. De préférence, la composition chimique du cœur est différente de celle de la couche externe. La structure cristallographique du cœur peut être, quant à elle, indépendante de celle de la couche externe, c'est-à-dire qu'elle peut être identique ou différente.

Chaque grain du catalyseur selon l'invention peut présenter plusieurs couches externes. Conformément à l'invention, au moins une de ces couches est uniforme avec une uniformité en accord avec le critère présenté précédemment. Cette couche enrobe avantageusement au moins 95 %, de préférence au moins 97 %, de manière plus préférée au moins 99%, voire 100 %, de la surface du cœur des grains ou de la couche inférieure sur laquelle elle est supportée.

De préférence, chaque grain du catalyseur selon l'invention comporte une seule couche externe uniforme et recouvrant au moins 95 % de la surface du cœur des grains.

5 Le cœur d'un grain de catalyseur selon l'invention peut être toute structure poreuse, ayant une taille de pores comprise entre 0,1 nm et 50 nm.

La taille du cœur des grains du catalyseur selon l'invention est comprise entre 0,1 micron et 0,4 mm. De préférence, la taille du cœur des grains du catalyseur selon
10 l'invention est comprise entre 0,2 et 100 microns, de manière plus préférée comprise entre 0,5 et 20 microns.

Le cœur de chacun des grains du catalyseur selon l'invention peut être un solide microporeux cristallisé ou un solide mésoporeux structuré. Le cœur d'un grain
15 peut comprendre un seul cristal ou une pluralité de cristaux de manière à former un agglomérat. Dans le cas d'un solide microporeux cristallisé, le diamètre des micropores dudit solide peut être compris entre 0,1 et 2 nm. Dans le cas d'un solide mésoporeux structuré, le diamètre des mésopores dudit solide peut être compris entre 2 et 50 nm.

20

Les solides microporeux cristallisés peuvent être choisis dans le groupe formé par les alumino-phosphates, les métallo-alumino-phosphates, les silicates, les métallo-silicates, en particulier les zéolithes décrites dans l'atlas des zéolithes (Atlas of zeolite framework types, Ch. Baerlocher, W.M. Meier, D.H. Olson, Elsevier, 5th
25 revised edition, 2001) telles que les zéolithes appartenant au type structural FAU (zéolithe X, zéolithe Y), au type structural BEA (zéolithe Beta), au type structural MFI (zéolithe ZSM-5), au type structural EUO (zéolithe EU-1, zéolithe ZSM-50, zéolithe TPZ-3), au type structural NES (zéolithe NU-87), au type structural TON (zéolithe ZSM-22, zéolithe Theta-1, zéolithe NU-10), au type structural MTT (zéolithe ZSM-
30 23), au type structural FER (zéolithe Ferrierite), au type structural MWW (zéolithe MCM-22), au type structural MEL (zéolithe ZSM-11), au type structural MFS (zéolithe ZSM-57), au type structural MOR (zéolithe Mordénite), au type structural MTW

(zéolithe ZSM-12), au type structural OFF (zéolithe Offrétite), au type structural MAZ (zéolithe Mazzite), au type structural EMT (zéolithe EMC-2) ou les zéolithes NU-86, NU-88, IM-5, EU-2, ZBM-30, ZSM-48, IM-12.

5 Les solides mésoporeux structurés peuvent être, de préférence, choisis dans le groupe formé par les solides MCM-41, MCM-48 et SBA-15.

Selon la présente invention, le cœur d'un grain du catalyseur est acide. Le caractère acide du cœur peut être mesuré par tout moyen connu de l'homme du
10 métier, tel que, par exemple, par adsorption de pyridine ou de lutidine mesurée par analyse infrarouge ou par analyse thermogravimétrique.

De préférence, la couche externe de chaque grain du catalyseur de l'invention est un solide microporeux cristallisé. De préférence, le solide microporeux cristallisé
15 de la couche externe présente des pores ayant un diamètre compris entre 0,1 et 2 nm, de manière plus préférée entre 0,1 et 1,5 nm, de manière encore plus préférée entre 0,1 et 1 nm.

La couche externe peut être choisie dans le groupe formé par les alumino-
20 phosphates, les métallo-alumino-phosphates, les silicates, les métallo-silicates, en particulier les zéolithes décrites dans l'atlas des zéolithes (Atlas of zeolite framework types, Ch. Baerlocher, W.M. Meier, D.H. Olson, Elsevier, 5th revised edition, 2001) telles que les zéolithes appartenant au type structural FAU (zéolithe X, zéolithe Y), au type structural BEA (zéolithe Beta), au type structural MFI (zéolithe ZSM-5, zéolithe Silicalite-1), au type structural EUO (zéolithe EU-1, zéolithe ZSM-50, zéolithe
25 TPZ-3), au type structural NES (zéolithe NU-87), au type structural TON (zéolithe ZSM-22, zéolithe Theta-1, zéolithe NU-10), au type structural MTT (zéolithe ZSM-23), au type structural FER (zéolithe Ferrierite), au type structural MWW (zéolithe MCM-22), au type structural MEL (zéolithe ZSM-11, zéolithe Silicalite-2), au type
30 structural MFS (zéolithe ZSM-57), au type structural MOR (zéolithe Mordénite), au type structural MTW (zéolithe ZSM-12), au type structural OFF (zéolithe Offrétite), au type structural MAZ (zéolithe Mazzite), au type structural EMT (zéolithe EMC-2), au

type structural LTA (zéolithe A) ou les zéolithes NU-86, NU-88, IM-5, EU-2, ZBM-30, ZSM-48, IM-12.

De préférence, le cœur et la couche externe sont des zéolithes. La zéolithe du cœur diffère de la zéolithe de la couche externe par le type structural, la composition chimique de la charpente cristalline et/ou par la nature des cations compensateurs ; de manière très préférée, la zéolithe du cœur diffère de la zéolithe de la couche externe par la composition chimique de la charpente cristalline.

Les associations de zéolithes pour former l'ensemble cœur-couche externe peuvent être choisies à partir de toutes les zéolithes décrites dans l'atlas des zéolithes (Atlas of zeolite framework types, Ch. Baerlocher, W.M. Meier, D.H. Olson, Elsevier, 5th revised edition, 2001).

L'épaisseur moyenne de la couche externe sur l'ensemble des grains du catalyseur peut être variable en fonction des catalyseurs et également, pour un catalyseur déterminé, en fonction des réactions envisagées et des conditions expérimentales, notamment de la température, de la pression et/ou de la vitesse de circulation du fluide. L'épaisseur moyenne de la couche externe sur l'ensemble des

grains est définie par la formule :
$$C = \frac{2}{N} * \sum_{i=1}^N (Ei \max + Ei \min)$$

De préférence, l'épaisseur moyenne de la couche externe sur l'ensemble des grains est comprise entre 0,01 et 100 microns, de manière plus préférée entre 0,1 et 10 microns.

Le cœur d'un grain et, du fait de l'uniformité de la couche externe, le grain lui-même peuvent présenter toute forme, de préférence une forme sphérique, cylindrique ou ellipsoïdale, de manière plus préférée une forme sphérique.

Un grain se présente généralement sous la même forme que le cœur du fait de l'uniformité de la couche externe dudit grain.

Avantageusement, le cœur d'un grain du catalyseur représente au moins 10 % et au maximum 99% du volume total dudit grain. Le rayon du cœur de ce grain peut représenter au moins 40%, de manière plus avantageuse au moins 60%, de manière encore plus avantageuse au moins 70% du rayon total dudit grain.

5

Le catalyseur selon l'invention peut contenir un ou plusieurs éléments, notamment des métaux ou leurs cations, ou des composés de ces éléments, notamment des oxydes de métaux. Le catalyseur selon l'invention peut comporter au moins un métal choisi dans le groupe formé par les éléments Cu, Ag, Ga, Mg, Ca, Sr, Zn, Cd, B, Al, Sn, Pb, V, P, Sb, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Co, Ni, Pt, Pd, Re et Rh.

10

Le catalyseur selon l'invention peut comporter un ou plusieurs composants d'hydrogénation/déshydrogénation, tels que les métaux Ni, Co, Pt, Pd, Re et Rh.

15

Le catalyseur selon l'invention est généralement sous forme cationique, par exemple sous forme hydrogène ou sous forme ammonium.

20

Le catalyseur selon l'invention peut comporter un liant permettant de maintenir les grains ensemble, éventuellement sous une forme particulière, par exemple sous forme de pastille, de produit d'extrusion, de bille ou de poudre. Le liant peut également présenter une fonction de diluant inerte, par exemple pour contrôler l'activité par unité de poids de catalyseur. Ainsi le liant peut comporter un ou plusieurs cations ou oxydes dérivés d'éléments choisis dans le groupe formé par Cu, Ag, Ga, Mg, Ca, Sr, Zn, Cd, B, Al, Sn, Pb, V, P, Sb, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Co, Ni, Pt, Pd, Re et Rh.

25

Un autre objet de la présente invention porte sur un procédé de préparation du catalyseur selon l'invention, c'est-à-dire un catalyseur se présentant sous la forme de grains, chaque grain étant formé d'un cœur constitué d'un solide poreux acide, ledit cœur étant recouvert d'une couche externe uniforme. Ledit procédé comprend :

30

- a) une étape de préparation de cristaux ou d'agglomérats de cristaux pour former le cœur de chacun des grains, le cœur étant constitué d'un solide poreux,
- b) une étape de modification du cœur de chaque grain pour conférer au moins une acidité partielle audit coeur,
- c) une étape d'adhésion de germes répartis uniformément sur la surface du cœur de chaque grain, lesdits germes étant constitués de nano-cristaux à base du matériau utilisé pour la couche externe, et
- d) une étape de croissance desdits germes sur le cœur de chaque grain.

L'ordre de présentation des étapes du procédé de l'invention ne correspond pas obligatoirement à l'ordre de réalisation de ces étapes. A titre d'exemple, l'étape b) peut être réalisée directement sur le cœur d'un grain après l'étape a) de préparation dudit grain ou, alternativement, sur un composite comportant le cœur et sa couche externe, après l'étape d) du procédé.

Lors de l'étape a), le cœur de chacun des grains du catalyseur selon l'invention peut être préparé par tout moyen connu de l'homme du métier. Les cristaux et agglomérats de cristaux pour former le cœur de chacun des grains sont préparés lors d'une seule étape de synthèse correspondant à l'étape a).

Lors de l'étape b) de l'invention, on réalise une modification du cœur de chaque grain pour conférer au moins une acidité partielle audit coeur. Cette modification peut être réalisée par tout moyen connu de l'homme du métier.

Par exemple, dans le cas d'un cœur à base de zéolithe comportant des ions de métaux alcalins, l'étape b) de modification doit généralement permettre d'éliminer, au moins en partie, ces métaux alcalins.

La modification de l'étape b) confère au cœur au moins une acidité partielle. Cette acidité peut également être totale, c'est-à-dire que tous les sites d'échanges du cœur sont associés à un proton.

Cette étape b) de modification peut être réalisée au moyen d'au moins un échange d'ions avec un acide, notamment un acide minéral tel que l'acide chlorhydrique et/ou à l'aide d'un composé d'ammonium obtenu par échange d'ions
5 avec une solution d'un sel d'ammonium tel que du chlorure d'ammonium. L'échange d'ions peut être effectué au moyen d'une mise en suspension épaisse, à une ou plusieurs reprises, dans une solution d'échange d'ions. La zéolithe du cœur est généralement calcinée avant l'échange d'ions afin d'éliminer toute substance organique absorbée dans la mesure où l'échange d'ions s'en trouve facilité.
10 L'échange ionique peut être réalisé par tout moyen et dans toute condition opératoire connue de l'homme du métier.

Avant la mise en œuvre de l'étape c) du procédé de l'invention, le cœur peut éventuellement subir divers traitements. Pour un cœur à base de zéolithe ou de
15 matériau mésoporeux, des traitements de modification thermique et/ou chimique classique connus de l'homme du métier peuvent être envisagés, en particulier, des opérations d'échanges ioniques pour mettre les zéolithes sous la forme cationique recherchée.

20 Des traitements de surface peuvent éventuellement être opérés pour extraire les éléments néfastes à la mise en œuvre des étapes c) et d) du procédé de l'invention, afin de favoriser la réactivité du cœur et/ou l'ancrage des nano-cristaux à partir desquels va croître la couche externe.

25 Lors de l'étape c) du procédé de l'invention, on adhère des germes répartis uniformément sur la surface du cœur de chaque grain, lesdits germes étant constitués de nano-cristaux à base du matériau utilisé pour la couche externe.

Les nano-cristaux peuvent présenter une taille comprise entre 40 et 500 nm,
30 de préférence entre 50 et 400 nm, de manière plus préférée entre 60 et 200 nm.

Cette adhésion peut être réalisée par tout moyen connu de l'homme du métier. A titre d'exemple, cette adhésion peut être réalisée à l'aide d'agents de liaison chimique, ou agent de greffage.

5 Alternativement, cette adhésion peut être réalisée à l'aide d'agents d'inversion de charge de surface, tels que, par exemple, les polymères cationiques décrits par V. Valtchev et al ("Zeolites and Mesoporous Materials at the Dawn of the 21st Century", Proceedings of the 13th International Zeolite Conference, Montpellier, France, 8-13 July 2001, *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol 135, p298).

10 Cette adhésion peut être réalisée par exemple par mélange de la zéolithe de cœur avec les germes de la zéolithe de la couche, en milieu agité et aqueux, après l'adsorption d'un polymère sur l'une des deux zéolithes, qui inverse la charge de surface et assure une liaison électrostatique. L'adsorption peut être réalisée en
15 milieu agité aqueux, avec l'une des deux zéolithes, par exemple avec un polymère cationique, à un pH supérieur à 7.

Les nano-cristaux constituant les germes sont généralement des zéolithes qui peuvent être synthétisées par une méthode de synthèse de zéolithes colloïdales, par
20 exemple par une méthode dite de « solution claire » telle qu'elle est décrite dans l'article "small particles technology", J. E. Otterstedt, D. A. Brandreth, Plenum Press, 1998.

Lors de l'étape d) de l'invention, les germes adhérents sur le cœur de chaque
25 grain subissent une croissance. La croissance de la couche externe, qui est généralement une zéolithe, peut être réalisée en une ou plusieurs opération(s), par exemple par immersion du cœur, sur lequel les germes ont été déposés, dans un milieu agité et aqueux, dans des conditions hydrothermales.

30 La formation de la couche externe par croissance de germes répartis uniformément sur la surface du cœur de chaque grain implique une discontinuité entre le cœur et la couche. Cette discontinuité se retrouve en tout point de la jonction

cœur/couche externe pour chacun des grains du catalyseur. Cette discontinuité est matérielle c'est-à-dire que la structure globale du catalyseur selon l'invention n'est pas homogène dans la mesure où elle présente, pour chaque grain, un cœur et une couche externe identifiés. Cette discontinuité entre le cœur et la couche est observable par microscopie électronique (à balayage, à transmission?). La jonction entre le cœur et la couche permet de bien distinguer, pour chaque grain du catalyseur selon l'invention, la présence d'un cœur et celle d'une couche externe qui enrobe ledit cœur.

En plus des opérations de modification réalisées au cours de l'étape b) du procédé de l'invention, le procédé peut comporter des étapes supplémentaires pour introduire une phase active complémentaire dans chaque grain, et éventuellement dans le liant, formant le catalyseur. Ces étapes complémentaires peuvent être réalisées à n'importe quel stade dans le procédé de l'invention. Elles peuvent porter sur le cœur du grain, sur la couche externe de ce grain, sur l'ensemble du grain, à savoir le cœur et la couche externe ou sur le liant.

D'une manière générale, on peut remplacer le(s) cation(s) des cristaux de cœur et/ou de la couche externe du catalyseur par tout cation ou tout cation métallique, notamment ceux des groupes IA, IB, IIA, IIB, IIIA, IIIB, y compris les terres rares, et ceux du groupe VIII, y compris les métaux nobles, de la classification périodique des éléments. On peut également remplacer ce ou ces cation(s) par l'étain, le plomb et le bismuth. L'échange est généralement réalisé avec une solution contenant un sel du cation approprié, de la manière connue de l'homme du métier. L'échange peut être fait sélectivement sur le cœur avant dépôt de la couche externe ou à la fois sur le cœur et sur la couche externe.

Le procédé de l'invention peut comporter une étape de dépôt d'un ou plusieurs éléments, notamment des métaux ou leurs cations, ou des composés de ces éléments, notamment des oxydes de métaux. Le catalyseur selon l'invention peut comporter au moins un métal choisi dans le groupe formé par les éléments Cu, Ag,

Ga, Mg, Ca, Sr, Zn, Cd, B, Al, Sn, Pb, V, P, Sb, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Co, Ni, Pt, Pd, Re et Rh.

5 Ce dépôt peut être réalisé au niveau du cœur et/ou au niveau de la couche externe entourant ledit cœur. L'étape de dépôt de ces élément(s) peut être réalisée par un échange d'ions ou par une imprégnation avec ledit élément, cation ou composé, ou avec un précurseur approprié dudit cation ou composé. Un tel échange d'ions ou une telle imprégnation peut être réalisé(e) sur la zéolithe du cœur ou sur la couche externe, par exemple sous sa forme brute de synthèse, calcinée ou non,
10 sous forme hydrogène et/ou sous forme ammonium et/ou sous toute autre forme échangée (métallique ou non).

Dans la plupart des cas d'un échange d'ions, il est préférable de n'effectuer qu'un échange partiel du métal, les sites restants étant occupés par un autre cation,
15 notamment les cations hydrogène ou ammonium. Dans certains cas, il peut être souhaitable d'introduire deux cations métalliques ou plus par échange d'ions.

Dans les cas où la zéolithe du cœur et/ou la couche enveloppant ledit cœur sont imprégnés avec un composé métallique, le composé métallique peut être ajouté
20 avec une teneur inférieure à 20 % en poids, de préférence inférieure à 10 % en poids, de manière plus préférée inférieure à 5 % en poids, par rapport au poids de catalyseur final.

L'imprégnation et l'échange peuvent être réalisés par tout moyen connu par
25 l'homme du métier.

Le procédé de l'invention peut inclure un traitement d'activation. Ces traitements comprennent la réduction, par exemple dans une atmosphère comportant de l'hydrogène, afin de produire un métal ou d'autres formes réduites.
30 Ces traitements peuvent être réalisés à n'importe quel stade de la préparation du catalyseur. Ces traitements peuvent éventuellement être réalisés ultérieurement lors de la mise en œuvre du catalyseur, à l'intérieur d'une zone réactionnelle.

Le procédé de l'invention peut inclure une étape de mise en forme à l'aide d'un liant permettant de maintenir les grains ensemble. Cette mise en forme peut comprendre le mélange des grains de catalyseur avec le liant suivi, par exemple, d'une extrusion, une granulation, un séchage par atomisation ou une coagulation en goutte dudit mélange. Le liant peut éventuellement être mélangé préalablement avec un composé actif et présenter la fonction d'un diluant inerte, pour contrôler l'activité par unité de poids de catalyseur.

Le liant peut être toute substance utilisée de manière classique comme support de catalyseur, telle que la silice, les différentes formes d'alumine, des argiles telles que les bentonites, les montmorillonites, la sépiolite, l'attapulgite, de la terre à foulon et des matières poreuses synthétiques telles que silice-alumine, silice-zircone, silice-thorine, silice-glucine ou silice-dioxyde de titane. Des combinaisons de ces liants peuvent être envisagées dans le cadre de la présente invention.

Toute méthode appropriée pour mélanger les grains avec un liant, connue de l'homme du métier, peut être mise en œuvre, notamment les méthodes adaptées à la mise en forme du catalyseur sous une forme d'extrudés, de pastilles, de granulés, de billes ou de poudre.

Dans le cas où le catalyseur comporte un composé métallique, par exemple un composant d'hydrogénation/ déshydrogénation ou un autre métal ayant une activité catalytique, et un liant, le composé métallique peut être échangé ou imprégné dans les grains ou dans le mélange avec un liant et/ou dans la composition grain-liant. Dans le cas où au moins une partie des composés métalliques est imprégné ou échangé dans le liant, cette partie ou la totalité de ces composés peuvent être un ou plusieurs cations ou oxydes dérivés d'éléments choisis dans le groupe formé par Cu, Ag, Ga, Mg, Ca, Sr, Zn, Cd, B, Al, Sn, Pb, V, P, Sb, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Co, Ni, Pt, Pd, Re et Rh.

Après la formation de la couche externe des grains du catalyseur, des opérations de modification thermique et chimique peuvent être conduites, pour décomposer par exemple les agents structurants, ou les agents de liaison organique, ou le matériau support organique s'il en est utilisé un, et pour mettre les zéolithes sous leur forme cationique recherchée.

Le catalyseur peut être mis en forme par toute technique connue de l'homme du métier, en particulier par granulation, par extrusion, par séchage par atomisation ou par coagulation de gouttes avec un liant. La mise en forme est avantageusement suivie d'une étape de séchage et d'une étape de calcination. Ces solides mis en forme peuvent également subir des traitements thermiques et chimiques, avant utilisation dans les procédés catalytiques.

Exemple 1 : synthèse d'un catalyseur comprenant des grains constitués d'une couche de zéolithe Beta sur un cœur de zéolithe Y

Le cœur est une zéolithe Y (type structural FAU), qui a subi un traitement de modification lui conférant l'acidité désirée (zéolithe USY). Elle provient de la société Zeolyst (© CBV780), est définie par un rapport Si/Al de 45 et se présente sous une forme d'agglomérats de 4-6 μm et ayant des cristaux de 0,4-0,6 μm .

La couche externe est une zéolithe Beta. La formation de la couche comprend la préparation des germes, l'adhésion des germes sur le cœur de zéolithe USY, la croissance des germes.

La préparation des germes de zéolithe Beta ayant un rapport Si/Al d'environ 17 se fait de la manière suivante : 0,41g d'isopropoxyde d'aluminium (Aldrich) est hydrolysé dans 6,50g de solution de TEAOH à 20% (Fluka, hydroxyde de tétraéthylammonium en solution aqueuse, 20 % en masse), une deuxième solution contenant 6,10g de silice colloïdale fraîchement lyophilisée (Akzo Nobel, Bindzil 30/220) dissoute dans 20,00g de solution de TEAOH à 20% est préparée. Les deux

solutions sont ensuite mélangées de manière à obtenir une solution claire. La composition finale de cette solution est :

9 TEAOH : 0,25 Al₂O₃ : 25 SiO₂ : 295 H₂O

5

Le mélange réactionnel est introduit dans un flacon en polypropylène hermétique et mis à l'étuve, la synthèse des germes se fait à 80°C durant 15 jours. Une fois la synthèse terminée, les germes sont lavés, dispersés et récupérés par des centrifugations successives jusqu'à un pH voisin de 7. Le pH de la suspension colloïdale des germes de zéolithe Beta est ensuite ajusté à 9,5 par ajout d'une solution d'ammoniaque 0,1%. Il en résulte une suspension colloïdale de nanocristaux constituant les germes de taille moyenne de 100 nm.

15 L'adhésion est assurée par inversion de charge des agglomérats de cristaux de zéolithe USY. Une solution de polymère cationique (chlorure de poly(diallyldiméthylammonium, commercialisé par la société Aldrich) à 0,5% en masse dans l'eau est préparée. Le pH de cette solution est ramené à 9,5 par ajout d'une solution 0,1% d'ammoniaque.

20 La zéolithe USY et la solution de polymère cationique sont mises en contact pendant 1 heure dans un rapport massique (solution de polymère cationique)/(cristaux) de 133. Les cristaux sont récupérés par décantation. L'excès de polymère cationique est éliminé par une succession de lavage avec une solution d'ammoniaque à 0,1% en masse dans l'eau.

25

La zéolithe USY traitée par le polymère cationique est mise en contact pendant 1 heure avec la suspension colloïdale de germes de zéolithe Beta dans un rapport massique (suspension colloïdale)/(cristaux) de 33. Le solide constitué de germes de zéolithe Beta adhérents à la surface des agglomérats de cristaux de zéolithe USY est récupéré par décantation. L'excès de germes de zéolithe Beta est éliminé par une succession de lavage avec une solution d'ammoniaque à 0,1% en masse dans l'eau.

30

Pour éliminer le polymère cationique et former des liaisons stables entre le coeur de zéolithe USY et les germes de zéolithe Beta, le solide constitué de germes de zéolithe Beta adhérents à la surface du coeur de zéolithe USY sont soumis à un traitement thermique (sous air) comprenant :

- une montée en température de l'ambiante à 200°C en 10 minutes,
- un palier de 1 heure,
- une montée de 200°C à 550°C en 4 heures,
- et un palier à 550°C pendant 4 heures.
- Le retour à température ambiante se fait avec l'inertie du four.

La croissance des germes débute par une immersion du solide constitué de germes de zéolithe Beta adhérents à la surface des agglomérats de cristaux de zéolithe USY dans une quantité de solution de synthèse définie ci-dessus telle que sa masse est 100 fois supérieure à celle des cristaux puis maintenus à 100°C pendant 7 jours. Le composite solide constitué d'une couche de zéolithe Beta adhérente à la surface des agglomérats de cristaux de zéolithe USY est récupéré par décantation et lavé avec de l'eau distillée. Le composite est ensuite filtré et séché à 100°C pendant 12 heures et calciné dans les conditions du traitement thermique ci-dessus.

La couche formée présente une épaisseur moyenne de 500 nm et un critère d'uniformité de 0,1.

Le composite constitué d'une couche de zéolithe Beta adhérente à la surface des agglomérats de zéolithe USY est malaxé avec un gel d'alumine de type SB3 fourni par la société Sasol. La pâte malaxée est alors extrudée au travers d'une filière de diamètre 1,4 mm. Les extrudés ainsi obtenus sont calcinés à 500°C durant 2 heures sous air. La teneur pondérale du composite Beta/USY est de 50% poids.

Exemple 2 : synthèse d'un catalyseur comprenant des grains constitués d'une couche de zéolithe Silicalite-1 sur un cœur de zéolithe Beta

Le cœur est une zéolithe Beta (type structural BEA) préparée selon la méthode
5 suivante. De l'aluminium métal est dissout dans une solution de TEAOH à 20%
(hydroxyde de tétraéthylammonium en solution aqueuse, 20 % en masse) à
température ambiante, puis centrifuger pour éliminer les impuretés restantes. Le
TEOS (tétraéthoxysilane) est ensuite ajouté, le mélange est laissé sous agitation
10 jusqu'à obtention d'un gel dense (évaporation de l'alcool et de l'eau à température
ambiante pour obtenir les 6 moles d'eau nécessaires). L'ajout de HF provoque la
formation d'un solide qu'il faut briser le plus finement possible avant de l'introduire
dans la chemise de l'autoclave. La synthèse se fait à 140°C durant 9,5 jours, la
composition finale du gel est :

15 0,55 TEAOH : 0,02 Al₂O₃ : 1 SiO₂ : 0,6 HF : 6 H₂O

Le mélange réactionnel est introduit dans un autoclave chemisé de téflon et mis à
l'étuve. L'eau présente joue le rôle de solvant et assure une pression autogène : la
pression à l'intérieur de l'autoclave est égale à la pression de vapeur saturante de
20 l'eau à la température de la synthèse. Une fois la synthèse terminée, les cristaux
sont récupérés sur un filtre, lavés puis séchés.

La zéolithe Beta peut être définie par un rapport molaire Si/Al de 25 et une taille
moyenne de 20 μ m.

25 Les cristaux de zéolithe Beta sont soumis aux opérations de modification, c'est-à-dire
à des traitements thermiques et des opérations d'échanges ioniques. Le premier
traitement thermique sous air comprend :

- une montée en température de l'ambiante à 200°C en 10 minutes,
- 30 • un palier de 1 heure,
- une montée de 200°C à 550°C en 4 heures,

- et un palier à 550°C pendant 4 heures.
- Le retour à température ambiante se fait avec l'inertie du four.

Ces cristaux présentent une surface spécifique d'environ 600 m²/g.

5

L'échange ionique est opéré par mise en suspension de la zéolithe Beta dans une solution de nitrate d'ammonium, de concentration 10 M, à environ 100°C, pendant 4h. Les cristaux sont récupérés par filtration, lavés à l'eau permutée puis séchés dans une étuve à 100°C pendant 16h, et sont soumis deux autres fois aux échanges ioniques, filtrations, lavages et séchages.

10

Un deuxième traitement thermique est alors assuré dans les même conditions que le premier.

15

La couche externe est la zéolithe Silicalite-1. La formation de la couche comprend la préparation des germes, leur adhésion sur le cœur de zéolithe Beta et la croissance des germes.

20

Une suspension aqueuse de germes constitués de nanocristaux ayant une taille de 100 nm de zéolithe de type structurale MFI purement silicique (Silicalite-1) est préparée. La masse de zéolithe en suspension est de 4%.

25

La préparation des nanocristaux de silicalite-1 se fait de la manière suivante : 40,00g de TEOS (Fluka, Tetraéthoxysilane) sont hydrolysés dans 70,28g de solution de TPAOH à 20% (Fluka, hydroxyde de tétrapropylammonium en solution aqueuse, 20 % en masse), 10,16g d'eau sont ajoutés et la solution est ensuite agitée de manière à obtenir une solution claire. La composition finale de la solution est :

9 TPAOH : 25 SiO₂ : 480 H₂O : 100 EtOH

30

Le mélange réactionnel est introduit dans un flacon en polypropylène hermétique et mis à l'étuve, la synthèse se fait à 80°C durant 4 jours. Une fois la synthèse

terminée, les cristaux sont lavés, dispersés et récupérés par des centrifugations successives jusqu'à obtenir un pH voisin de 7. Le pH de la suspension colloïdale de nanocristaux de silicalite-1 est ensuite ajusté à 9,5 par ajout d'une solution d'ammoniaque 0,1%.

5

L'adhésion des germes de zéolithe Silicalite-1 est assurée par inversion de charge de la zéolithe de cœur Beta. Les cristaux de zéolithe Beta (type structural BEA) sont soumis au traitement décrit ci-dessous.

- 10 Une solution de polymère cationique (chlorure de poly(diallyldiméthylammonium, commercialisé par la société Aldrich) à 0,5% en masse dans l'eau est préparée. Le pH de cette solution est ramené à 9,5 par ajout d'une solution 0,1% d'ammoniaque.

- 15 Les cristaux de zéolithe Beta et la solution de polymère cationique sont mis en contact pendant 1 heure dans un rapport massique (solution de polymère cationique)/(cristaux) de 133. Les cristaux sont récupérés par décantation. L'excès de polymère cationique est éliminé par une succession de lavage avec une solution d'ammoniaque à 0,1% en masse dans l'eau.

- 20 Les cristaux de zéolithe Beta traités par le polymère cationique sont mis en contact pendant 1 heure avec la solution colloïdale dans un rapport massique (solution colloïdale)/(cristaux) de 33. Les cristaux sont récupérés par décantation. L'excès de zéolithe de type structural MFI est éliminé par une succession de lavage des cristaux avec une solution d'ammoniaque à 0,1% en masse dans l'eau.

25

Pour éliminer le polymère cationique et former des liaisons stables entre le cœur de zéolithe Beta et les germes de silicalite-1, le solide composite est soumis au traitement thermique décrit ci-dessus.

- 30 La croissance des germes débute par une immersion du solide composite constitué de germes de zéolithe Silicalite-1 adhérents à la surface des cristaux de zéolithe Beta dans une solution claire de synthèse définie par la composition molaire 3TPAOH :

25SiO₂ : 1500H₂O : 100EtOH, telle que sa masse est 100 fois supérieure à celle des cristaux puis maintenus à 200°C pendant 45 minutes.

5 Cette solution est obtenue par mélange de 28,92 g de TEOS, 136,54 g d'eau distillée et 16,94 g de TPAOH à 20% en masse dans l'eau.

Le composite constitué d'une couche de zéolithe Silicalite-1 adhérent à la surface des cristaux de zéolithe Beta est récupéré par décantation et lavé avec de l'eau distillée. Le composite est ensuite filtré et séché à 100°C pendant 12 heures.

10

Les opérations d'adhésion et de croissance sont répétées une seconde fois, avec une durée de croissance de 60 min (au lieu de 45 min).

15

La couche de Silicalite-1 formée présente une épaisseur moyenne de 1100nm et un critère d'uniformité de 0,08.

20

Le composite constitué d'une couche de zéolithe Silicalite-1 adhérent à la surface des cristaux de zéolithe Beta est malaxé avec un gel d'alumine de type SB3 fourni par la société Sasol. La pâte malaxée est alors extrudée au travers d'une filière de diamètre 1,4 mm. Les extrudés ainsi obtenus sont calcinés à 500°C durant 2 heures sous air. La teneur pondérale du composite Silicalite-1/Beta est de 50% poids.

REVENDICATIONS

1. Catalyseur se présentant sous la forme de grains, chaque grain étant formé
5 d'un cœur recouvert d'au moins une couche externe, le cœur étant constitué d'un solide poreux acide et présentant une taille comprise entre 0,1 micron et 0,4 millimètre, caractérisé en ce que la couche externe présente une épaisseur uniforme avec un critère d'uniformité, C , qui est inférieur à 0,30, ledit critère d'uniformité C étant défini comme étant égal à une moyenne, sur un nombre N d'échantillons de
10 grains de catalyseur, du rapport de la différence entre l'épaisseur maximale, $E_{i_{\max}}$, de la couche externe et l'épaisseur minimale, $E_{i_{\min}}$, de cette même couche sur la moyenne de ces deux épaisseurs $E_{i_{\max}}$ et $E_{i_{\min}}$.
2. Catalyseur selon la revendication 1, dans lequel au moins 95 % de la surface
15 du cœur des grains est recouvert par au moins une couche externe.
3. Catalyseur selon la revendication 1 ou 2, dans lequel la composition chimique du cœur est différente de celle de la couche externe.
- 20 4. Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 3, dans lequel la taille du cœur des grains est comprise entre 0,2 et 100 microns.
5. Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 4, dans lequel la couche externe de chaque grain est un solide microporeux cristallisé.
25
6. Catalyseur selon la revendication 5, dans lequel le solide microporeux cristallisé de la couche externe présente des pores ayant un diamètre compris entre 0,1 et 2 nm.
- 30 7. Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 6, dans lequel le cœur et la couche externe sont des zéolithes.

8. Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 7, dans lequel l'épaisseur moyenne de la couche externe sur l'ensemble des grains est comprise entre 0,01 et 100 microns.

5 9. Procédé de préparation d'un catalyseur selon l'une des revendications 1 à 8 comprenant :

a) une étape de préparation de cristaux ou d'agglomérats de cristaux pour former le cœur de chacun des grains, le cœur étant constitué d'un solide poreux,

10 b) une étape de modification du cœur de chaque grain pour conférer au moins une acidité partielle audit cœur,

c) une étape d'adhésion de germes répartis uniformément sur la surface du cœur de chaque grain, lesdits germes étant constitués de nano-cristaux à base du matériau utilisé pour la couche externe, et

d) une étape de croissance desdits germes sur le cœur de chaque grain.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR2005/000081

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 B01J29/80

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, COMPENDEX, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 088 605 A (ROLLMANN LOUIS D) 9 May 1978 (1978-05-09) the whole document	1-8
X	----- GOOSSENS A M ET AL: "ORIENTED FAU ZEOLITE FILMS ON MICROMETER-SIZED EMT CRYSTALS" ADVANCED MATERIALS, VCH VERLAGSGESELLSCHAFT, WEINHEIM, DE, vol. 11, no. 7, 7 May 1999 (1999-05-07), pages 561-564, XP000849018 ISSN: 0935-9648 the whole document ----- -/--	1-8

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 May 2005

Date of mailing of the international search report

19/05/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Zuurdeeg, B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR2005/000081

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	ANN M. GOOSSENS, BART H. WOUTERS, PIET J. GROBET, VERONIQUE BUSCHMANN, LUCIEN FIERMANS, JOHAN A. MARTENS: "Synthesis and Characterization of Epitaxial FAU-on-EMT Zeolite Overgrowth Materials" EUROPEAN JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRY., vol. 2001, no. 5, May 2001 (2001-05), pages 1167-1181, XP002293502 DEWILEY-VCH VERLAG, WEINHEIM. the whole document -----	1-8
X	KLOETSTRA K R ET AL: "OVERGROWTH OF MESOPOROUS MCM-41 ON FAUJASITE" MICROPOROUS MATERIALS, ELSEVIER SCIENCE BV, AMSTERDAM, NL, vol. 6, no. 5/6, July 1996 (1996-07), pages 287-293, XP000911747 ISSN: 0927-6513 the whole document -----	1-8
X	WEBER R W ET AL: "Characterization and elimination of the external acidity of ZSM-5" MICROPOROUS MATERIALS AUG 1996 ELSEVIER SCIENCE B.V., AMSTERDAM, NETHERLANDS, vol. 7, no. 1, August 1996 (1996-08), pages 15-25, XP002293503 the whole document -----	1-8
X	US 4 861 739 A (SPRINGER ALBERT R ET AL) 29 August 1989 (1989-08-29) column 8, line 39 - line 45 column 10, line 54 - line 61 column 29, line 18 - column 30, line 23 column 36, line 52 - column 37, line 52 table C examples -----	1-8
X	J. STERTE, J. HEDLUND, D. CREASAR, O. ÖHRMAN, W. ZHENG, M. LASSINANTTI, Q. LI AND F. JAREMAN: "Application of the seed-film method for the preparation of structured molecular sieve catalysts" CATALYSIS TODAY, vol. 69, 2001, pages 323-329, XP002293504 NL AMSTERDAM the whole document -----	9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR2005/000081

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4088605	A	09-05-1978	AU 510001 B2	05-06-1980
			AU 2894077 A	29-03-1979
			BE 858890 A1	20-03-1978
			CA 1086708 A1	30-09-1980
			DE 2742971 A1	30-03-1978
			FR 2365520 A1	21-04-1978
			GB 1579787 A	26-11-1980
			IT 1086385 B	28-05-1985
			JP 1328451 C	30-07-1986
			JP 53039999 A	12-04-1978
			JP 60052084 B	18-11-1985
			NL 7710453 A , B,	29-03-1978
			US 4148713 A	10-04-1979
			US 4203869 A	20-05-1980
			ZA 7705704 A	25-04-1979
<hr/>				
US 4861739	A	29-08-1989	AT 80063 T	15-09-1992
			CA 1319140 C	15-06-1993
			DE 3874214 D1	08-10-1992
			DE 3874214 T2	08-04-1993
			EP 0293937 A2	07-12-1988
			ES 2034028 T3	01-04-1993
			JP 1072912 A	17-03-1989
<hr/>				

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No
PCT/FR2005/000081

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 7 B01J29/80		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE		
Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 7 B01J		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, COMPENDEX, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 4 088 605 A (ROLLMANN LOUIS D) 9 mai 1978 (1978-05-09) le document en entier	1-8
X	GOOSSENS A M ET AL: "ORIENTED FAU ZEOLITE FILMS ON MICROMETER-SIZED EMT CRYSTALS" ADVANCED MATERIALS, VCH VERLAGSGESELLSCHAFT, WEINHEIM, DE, vol. 11, no. 7, 7 mai 1999 (1999-05-07), pages 561-564, XP000849018 ISSN: 0935-9648 le document en entier	1-8
-/--		
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
° Catégories spéciales de documents cités:		
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div> <p>*A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>*E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>*L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)</p> <p>*O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>*P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> </div> <div> <p>*T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention</p> <p>*X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément</p> <p>*Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier</p> <p>*Z* document qui fait partie de la même famille de brevets</p> </div> </div>		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 11 mai 2005		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 19/05/2005
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Zuurdeeg, B

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	ANN M. GOOSSENS, BART H. WOUTERS, PIET J. GROBET, VERONIQUE BUSCHMANN, LUCIEN FIERMANS, JOHAN A. MARTENS: "Synthesis and Characterization of Epitaxial FAU-on-EMT Zeolite Overgrowth Materials" EUROPEAN JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRY., vol. 2001, no. 5, mai 2001 (2001-05), pages 1167-1181, XP002293502 DEWILEY-VCH VERLAG, WEINHEIM. le document en entier -----	1-8
X	KLOETSTRA K R ET AL: "OVERGROWTH OF MESOPOROUS MCM-41 ON FAUJASITE" MICROPOROUS MATERIALS, ELSEVIER SCIENCE BV, AMSTERDAM, NL, vol. 6, no. 5/6, juillet 1996 (1996-07), pages 287-293, XP000911747 ISSN: 0927-6513 le document en entier -----	1-8
X	WEBER R W ET AL: "Characterization and elimination of the external acidity of ZSM-5" MICROPOROUS MATERIALS AUG 1996 ELSEVIER SCIENCE B.V., AMSTERDAM, NETHERLANDS, vol. 7, no. 1, août 1996 (1996-08), pages 15-25, XP002293503 le document en entier -----	1-8
X	US 4 861 739 A (SPRINGER ALBERT R ET AL) 29 août 1989 (1989-08-29) colonne 8, ligne 39 - ligne 45 colonne 10, ligne 54 - ligne 61 colonne 29, ligne 18 - colonne 30, ligne 23 colonne 36, ligne 52 - colonne 37, ligne 52 tableau C exemples -----	1-8
X	J. STERTE, J. HEDLUND, D. CREASAR, O. ÖHRMAN, W. ZHENG, M. LASSINANTTI, Q. LI AND F. JAREMAN: "Application of the seed-film method for the preparation of structured molecular sieve catalysts" CATALYSIS TODAY, vol. 69, 2001, pages 323-329, XP002293504 NL AMSTERDAM le document en entier -----	9

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No
PCT/FR2005/000081

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 4088605	A	09-05-1978	AU 510001 B2	05-06-1980
			AU 2894077 A	29-03-1979
			BE 858890 A1	20-03-1978
			CA 1086708 A1	30-09-1980
			DE 2742971 A1	30-03-1978
			FR 2365520 A1	21-04-1978
			GB 1579787 A	26-11-1980
			IT 1086385 B	28-05-1985
			JP 1328451 C	30-07-1986
			JP 53039999 A	12-04-1978
			JP 60052084 B	18-11-1985
			NL 7710453 A , B,	29-03-1978
			US 4148713 A	10-04-1979
			US 4203869 A	20-05-1980
			ZA 7705704 A	25-04-1979
<hr/>				
US 4861739	A	29-08-1989	AT 80063 T	15-09-1992
			CA 1319140 C	15-06-1993
			DE 3874214 D1	08-10-1992
			DE 3874214 T2	08-04-1993
			EP 0293937 A2	07-12-1988
			ES 2034028 T3	01-04-1993
			JP 1072912 A	17-03-1989
<hr/>				